

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/090667 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D06B 23/20**,  
D06P 1/94

GMBH [DE/DE]; Buschmühlenstrasse 20, 58093 Hagen  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000491

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. März 2005 (16.03.2005)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NÜNNERICH, Peter** [DE/DE]; Lindenstrasse 89, 57080 Siegen (DE).  
**DIERKES, Heribert** [DE/DE]; Bungstockstrasse 26,  
58093 Hagen (DE). **BORK, Michael** [DE/DE]; Greveler  
Strasse 13a, 44329 Dortmund (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

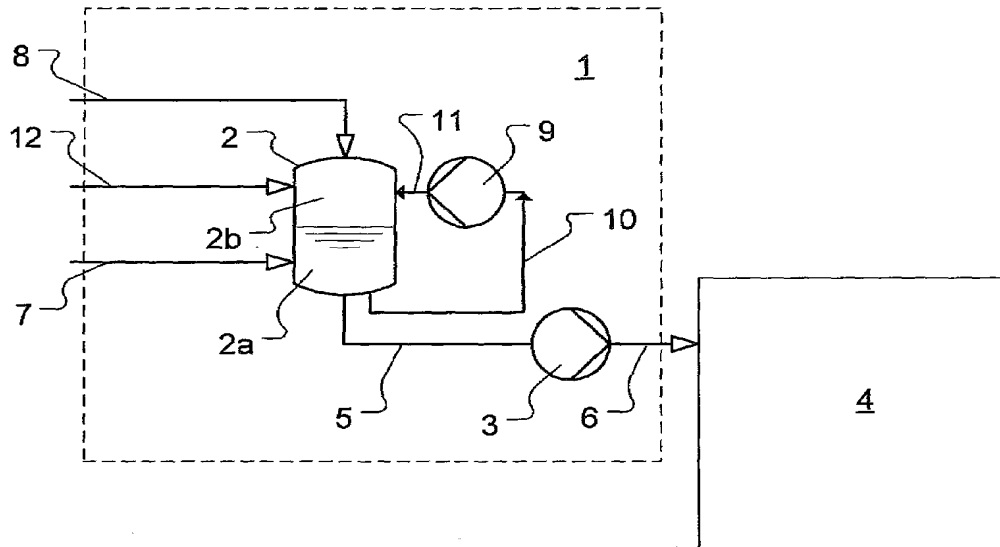
(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 013 338.7 17. März 2004 (17.03.2004) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR SUSPENDING AND INTRODUCING SOLID MATTER IN A HIGH-PRESSURE PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SUSPENDIERUNG UND EINSPEISUNG VON FESTSTOFFEN IN EINEN HOCH-  
DRUCKPROZESS



(57) Abstract: The invention relates to a method for suspending and introducing solid matter in a high-pressure process, for example colorant pigments in a high-pressure process, in which a supercritical fluid is used as the process medium and a pressure in excess of 150 bar prevails. According to the invention, the suspension of the solid matter takes place at a low-pressure in a completely separate suspension method. In the latter, the solid matter is suspended or partially dissolved in a non-critical, liquid gas. The pressure in said suspension method is less than 90 % of the critical pressure of the liquid gas. The suspension is introduced into the high-pressure process by means of a pump.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/090667 A2



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Suspendierung und Eintrag eines Feststoffes in einen Hochdruckprozess, wie zum Beispiel von Farbstoffpigmenten in einen Hochdruckprozess, in welchem ein überkritisches Fluid als Prozessmedium verwendet wird und ein Druck von über 150 bar vorliegt. Dabei wird die Suspendierung des Feststoffes in einem vollständig separierten Suspensionsverfahren bei niedrigem Druck vorgenommen. In diesem Suspensionsverfahren wird der Feststoff in einem nicht-kritischen und verflüssigten Gas suspendiert beziehungsweise teilweise gelöst. Dabei beträgt der Druck in diesem Suspensionsverfahren weniger als 90% des kritischen Drucks des verflüssigten Gases. Der Eintrag der Suspension in den Hochdruckprozess erfolgt mittels einer Pumpe.

## **Verfahren zur Suspendierung und Einspeisung von Feststoffen in einen Hochdruckprozess**

**[0001]** Es wird ein Verfahren zur Suspendierung und Eintrag eines Feststoffes in einen Hochdruckprozess beschrieben, wie zum Beispiel von Farbstoffpigmenten in einen Hochdruckprozess, in welchem ein überkritisches Fluid als Prozessmedium verwendet wird und ein Druck von über 150 bar vorliegt. Dabei wird die Suspendierung des Feststoffes in einem vollständig separierten Suspensionsverfahren bei niedrigem Druck vorgenommen. In diesem Suspensionsverfahren wird der Feststoff in einem nicht-kritischen und verflüssigten Gas suspendiert beziehungsweise teilweise gelöst. Dabei beträgt der Druck in diesem Suspensionsverfahren weniger als 90% des kritischen Drucks des verflüssigten Gases. Der Eintrag der Suspension in den Hochdruckprozess erfolgt mittels einer Pumpe.

**[0002]** Im Stand der Technik sind diverse Verfahren und Vorrichtungen bekannt, mit welchen Feststoffe in einen Hochdruckprozess eingeführt werden können. Üblicherweise werden die Feststoffe in einer Schleuse, einem Vorlagebehälter oder einer ähnlichen Vorrichtung eingebracht, welche anschließend mit einem Prozessmedium geflutet werden, wobei der Feststoff dann in den Hochdruckprozess mitgerissen wird.

**[0003]** DE 199 28 405 richtet sich auf ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid, wobei ein Dosierverfahren offenbart wird, welches die für die Färbung erforderliche pulverförmige Farbstoffmenge auf eine Vielzahl von Teilmengen aufteilt und jede Farbstoffteilmenge für sich so lange mit dem überkritischen Fluid in Kontakt bringt, bis diese gelöst oder dispergiert ist. Hierzu sieht die offenbarte Vorrichtung einen oszillierenden und zweiseitig gelagerten Kolben vor, welcher quer zum und durch die Prozessleitung des kritischen Fluides geführt ist. Dieser Kolben nimmt in einer Endstellung in einer ersten Bohrung Feststoff auf und in der anderen Endstellung befindet sich diese erste Bohrung in dem Hauptstrom des kritischen Fluides, so dass dort der Feststoff aus der Bohrung ausgewaschen wird. Parallel wird am anderen Kolbenende eine zweite Bohrung in umgekehrter Abfolge gefüllt beziehungsweise geleert.

**[0004]** Nachteilig an dem in DE 199 28 405 vorgestellten Verfahren und der hierzu offenbarten Vorrichtung ist, dass die Vorrichtung für die selben Drücke ausgelegt und dimensioniert sein muss wie der Hauptprozess. Weiterhin wird in der entleerten und im Hauptstrom befindlichen Bohrung überkritisches Gas eingefangen und in die Befüllposition geführt, so dass hier entweder der selbe oder ein höherer Druck vorliegen muss oder jedesmal eine Entspannung stattfindet, die den schnellen Befüllvorgang behin-

dem würde. Weiterhin kritisch ist sicherlich das Überfahren einer Hochdruckdichtung mit den durch den Kolben geführten Bohrungen. Hier sind sicherlich nach kurzen Einsatzzeiten Schädigungen des Dichtungsmaterials und somit Dichtungsprobleme zu erwarten.

5    **[0005]** Aus WO 97/13915 ist ein sehr übliches Eintragsverfahren für Feststoffe im überkritischen Prozess beschrieben. Bei diesem Verfahren wird der Farbstoff in einem Farbstoffansatzgefäß bereitgestellt, welches in einem Bypass zum Hauptprozess angeordnet ist. Zum Austrag des Feststoffes werden die entsprechenden Ventile geöffnet und der Feststoff mittels eines Teilvolumenstromes des Hauptprozessfluides mitgeris-

10    sen. Eine gleichbleibende Dosierung oder gezielte Steuerung der Farbstoffzufuhr ist somit nicht möglich, da das Fluid-Feststoff-Gemisch durch das nachströmende Prozessfluid verdünnt wird. Weiterhin müssen alle Komponenten dieses im Bypass angeordneten Verfahrens den Druck- und Temperaturerfordernissen des Hauptprozesses genügen.

15    **[0006]** Ein im Vergleich zu dem aus WO 97/13915 bekannten Suspensionsverfahren optimiertes Verfahren ist in US 6,261,326 beschrieben. In diesem Verfahren wird im Farbstoff-Absatzgefäß zur Lösung oder Suspendierung des Feststoffes ein Rührwerk angeordnet bzw. mittels einer Pumpe eine Teilmenge im Kreis gepumpt. Wie in der besagten Schrift dargelegt, liegt in diesem Präparationsverfahren ein kritischer oder ein

20    fast kritischer Fluidzustand vor, da dieses Präparationsverfahren aus dem Hauptprozess, dem Behandlungsverfahren, mit überkritischem Fluid gespeist wird. Wie in den vorgenannten Verfahren, so wohnt auch diesem Präparationsverfahren der Mangel inne, dass es den Hochdruckbedingungen des Hauptprozesses, hier Behandlungsverfahren genannt, genügen muss. Weiterhin muss der Eintrag des Feststoffes, welcher in

25    US 6,261,326 nicht dargestellt ist über eine aufwändige Schleuse erfolgen, oder die Feststoff-Vorlagebehälter müssen ebenfalls für den hohen Druck des Behandlungsverfahrens ausgelegt sein.

**[0007]** Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, ein Suspensions- und Feststoffeintragverfahren zur Verfügung zu stellen, welches von dem Kreislauf des Hochdruckprozesses unabhängig und wirtschaftlicher arbeitet als die Verfahren aus dem

30    Stand der Technik.

**[0008]** Die Erfindung löst die Aufgabe mittels eines Verfahrens zur Suspendierung und Einleitung eines granulatformigen, körnigen oder pulverförmigen Feststoffes in einen Hochdruckprozess, in welchem im Wesentlichen ein überkritisches Gas als Prozess-

35    medium vorliegt. Dieses Verfahren stellt dabei eine Suspensionsstufe des Hochdruck-

prozesses dar und wird gebildet aus einem Suspensionsbehälter und einer Vorrichtung zur Flüssigkeitsumwälzung sowie Zu- und Ableitungen.

5 **[0009]** Bei der Durchführung des Verfahrens wird in einem ersten Schritt der Suspensionsbehälter mit einem Feststoff und einem Fluid gefüllt, wobei als Fluid ein verflüssigtes Gas eingesetzt wird, welches in einem nicht-kritischen Zustand ist.

10 **[0010]** In einem zweiten Schritt wird der Feststoff mittels einer Flüssigkeitsumwälzvorrichtung in dem Fluid suspendiert und in Suspension gehalten. Die Flüssigkeitsumwälzvorrichtung ist dabei idealerweise als Rührer oder als eine außerhalb des Suspensionsbehälters angeordnete Pumpe ausgestaltet, welche über eine Saug- und eine Druckleitung mit dem Suspensionsbehälter verbunden ist und eine Teilmenge der Suspension kontinuierlich im Kreis fördert.

15 **[0011]** Der Druck in der Suspensionsstufe ist dabei vorteilhafterweise kleiner als 90% des kritischen Drucks des eingesetzten Gases und ist idealerweise kleiner als 60 bar. Die Temperatur wird dabei derart eingestellt, dass eine gasförmige Phase über der flüssigen Phase vorliegt.

20 **[0012]** In einem letzten Schritt wird die Suspension mittels einer Pumpe in den Hochdruckprozess gefördert. Somit muss lediglich die Pumpe und die Druckleitung der Pumpe, welche zum beziehungsweise in den Hauptprozess führt, den Anforderungen des Hochdruckprozesses genügen. Alle Verfahrenskomponenten saugseitig der Pumpe sind lediglich für die deutlich geringeren Anforderungen auszulegen.

**[0013]** In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das zur Suspendierung eingesetzte Fluid im Wesentlichen mit dem Prozessmedium des Hochdruckprozesses chemisch identisch.

25 **[0014]** In einem optimierten Verfahren werden dem Fluid weitere Stoffe beigemischt. Diese Substanzen sind beispielsweise zyklische und kurzkettige azyklische Kohlenwasserstoffe oder kurzkettige Alkohole, Aldehyde oder Ketone sowie H<sub>2</sub>O und Mischungen dieser vorgenannten Stoffe.

30 **[0015]** Vorteilhafterweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Druck im Suspensionsbehälter während der Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess konstant gehalten, indem Gas in gasförmigem Zustand nachgeführt wird.

**[0016]** Somit ist es in einer idealen Verfahrensvariante möglich, die Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess für den Zeitraum der Entleerung des Behälters kontinuierlich ablaufen zu lassen, wobei der Volumenstrom und damit die Konzentration des Feststoffes im Fluid in gleichbleibender Größe oder variabel über die Förder-

leistung der Pumpe eingestellt werden kann. Die Konzentration im Suspensionsbehälter ist während der Entleerung im Wesentlichen konstant, da das nachgeführte Gas nicht flüssig vorliegt, sondern gasförmig ist.

5 **[0017]** Vorteilhafter Weise ist der Feststoff ein in dem Hochdruckprozess zu lösender Stoff, wie beispielsweise Farbstoffpartikel, Haftvermittler, Bleichmittel, Aromen, Geruchsstoffe oder Mischungen daraus. Auch hier ist ein Vorteil der Erfindung darin zu sehen, dass der Feststoff nicht wie im Stand der Technik gelöst, sondern nur suspendiert wird und die spezifische Löslichkeit der jeweiligen Einsatzstoffe nicht in der Suspensionsstufe eingehalten werden müssen. Vielmehr lösen sich diese Stoffe bei der  
10 Einleitung in den großen Volumenstrom des Hauptprozesses aufgrund des hohen Konzentrationsgradienten unmittelbar.

**[0018]** Daher besteht eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung darin, dass der Suspensionsstrom bei der Einleitung in den Hochdruckprozess derart eingestellt wird, dass das Verhältnis der Volumenströme von Suspension zum Hochdruckprozessmedium kleiner 1 : 50 und idealerweise gleich oder kleiner 1 : 100 ist.  
15

**[0019]** Der im Verhältnis zum Hauptprozessvolumenstrom sehr geringe Suspensionsstrom hat einen in der Regel zu vernachlässigenden physikalischen Einfluss auf den Hauptprozess.

**[0020]** Nachstehend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand von zwei Figuren beziehungsweise Verfahrensbeispielen näher erläutert.  
20

**[0021]** Fig. 1 zeigt das Suspensionsverfahren mit einer Pumpe als Flüssigkeitsumwälzaggregat und Figur 2 das Verfahren mit einem Rührer ohne externen Umwälzkreislauf.

**[0022]** Wie in Fig. 1 zu erkennen, wird das Suspensionsverfahren 1, welches über den  
25 Leitungsweg 6 mit dem Hochdruckprozess 4 verbunden ist, im Wesentlichen aus dem Suspensionsbehälter 2 und der Pumpe 3 gebildet. Der Suspensionsbehälter 2 wird über den Leitungsweg 7 mit verflüssigtem Gas und über den Leitungsweg 8 mit dem Feststoff gefüllt. Wie in Fig. 1 angedeutet, bildet sich in dem Suspensionsbehälter 2 ein Flüssigkeitsvolumen 2a und eine Gasvolumen 2b aus. Mittels der Suspensionspumpe 9 wird über den Leitungsweg 10 ein Teilstrom dem Behälter ent-  
30 nommen und über den Leitungsweg 11 wieder zurückgeführt.

**[0023]** Bei der Entleerung des Suspensionsbehälters 2 wird über den Leitungsweg 5 mittels der Pumpe 3 die Suspension über den Leitungsweg 6 in den

Hochdruckprozess 4 gefördert. Es ist ersichtlich, dass lediglich die Pumpe 3 und die Druckseite der Pumpe, nämlich der Leitungsweg 6, für die selben Drücke wie der Hochdruckprozess 4 ausgelegt sein müssen. Die restlichen Komponenten des Suspensionsverfahrens müssen lediglich den Anforderungen von  
5 Drücken bis zu ca. 60 bar genügen.

**[0024]** In Fig. 2 ist eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens zu erkennen, wobei in dem Suspensionsbehälter 2 ein Rührer 13 angeordnet ist, mittels welchem die Suspension erzeugt und stabil gehalten wird.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Suspendierung und Einleitung eines granulatförmigen, körnigen oder pulverförmigen Feststoffes in einen Hochdruckprozess, in welchem im Wesentlichen ein überkritisches Fluid als Prozessmedium vorliegt, und dieses Verfahren eine Suspensionsstufe des Hochdruckprozess darstellt und aus einem Suspensionsbehälter und einer Vorrichtung zur Flüssigkeitsumwälzung sowie Zu- und Ableitungen gebildet wird, wobei

- in einem ersten Schritt in den Suspensionsbehälter der Feststoff und ein Fluid gefüllt wird, wobei das Fluid ein verflüssigtes Gas ist,
- nachfolgend der Feststoff mittels der Flüssigkeitsumwälzvorrichtung in dem Fluid suspendiert wird und in Suspension gehalten wird,

**durch gekennzeichnet, dass**

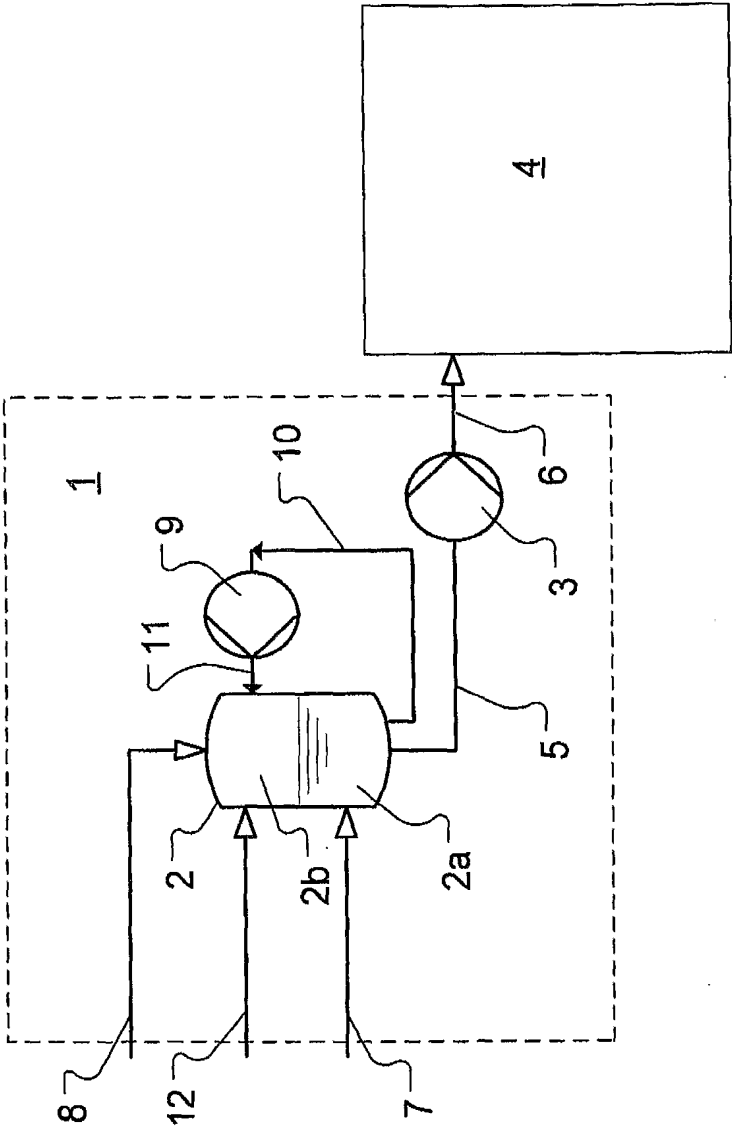
- der Druck in der Suspensionsstufe kleiner als 90% des kritischen Drucks des Prozessmediums beträgt und vorteilhafterweise kleiner als 60 bar ist, wobei in dem Suspensionsbehälter eine gasförmige Phase über der flüssigen Phase vorliegt und
  - in einem letzten Schritt die Suspension mittels einer Pumpe in den Hochdruckprozess gefördert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck im Suspensionsbehälter bei der Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess durch die Zuleitung von feststofffreiem Gas im Wesentlichen stabil gehalten wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zur Flüssigkeitsumwälzung ein im Behälter angeordneter Rührer ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zur Flüssigkeitsumwälzung eine Pumpe ist, welche über eine Saug- und eine Druckleitung mit dem Suspensionsbehälter verbunden ist und eine Teilmenge der Suspension mittels dieser Pumpe kontinuierlich im Kreis gepumpt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluid in der Suspensionsstufe im Wesentlichen mit dem Prozessmedium des Hochdruckprozesses chemisch identisch ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Fluid weitere nicht feste Stoffe beigemischt sind, wie beispielsweise H<sub>2</sub>O oder



zyklische oder azyklische kurzkettige Kohlenwasserstoffe oder kurzkettige Alkohole, Aldehyde oder Ketone sowie Mischungen dieser Stoffe.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zur Aufrechterhaltung des Druckes im Suspensionsbehälter während der Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess nachgeführte Gas gasförmig ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Förderung der Suspension in den Hochdruckprozess die Suspension ununterbrochen durch die Flüssigkeitsumwälzvorrichtung stabil gehalten wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der einzutragende Feststoff ein im Hochdruckprozess zu lösender Stoff ist, wie beispielsweise Farbstoffpartikel, Haftvermittler, Bleichmittel, Aroma, Geruchsstoffe oder Mischungen daraus.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess für den Zeitraum der Entleerung des Behälters kontinuierlich verläuft, wobei der Volumenstrom in gleichbleibender Größe oder variabel eingestellt werden kann, wobei die Konzentration im Suspensionsbehälter im Wesentlichen konstant ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Einleitung der Suspension in den Hochdruckprozess das Verhältnis der Volumenströme von Suspension zum Hochdruckprozessmedium kleiner 1 : 50 und idealerweise gleich oder kleiner 1 : 100 ist.

Fig. 1



**Fig. 2**

